

DERWENT-ACC-NO: 1978-42870A

DERWENT-WEEK: 197824

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyolefin-lined steel pipe prodn. -  
or reparation of  
steel pipe buried in ground

PRIORITY-DATA: 1976JP-0123710 (October 14, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 53049079 A		May 4, 1978	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): B29C027/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53049079A

BASIC-ABSTRACT:

The method comprises inserting a double layered pipe, obtd. by forming an adhesive layer on the outer surface of a pipe, composed of silanol condensing catalyst and denatured polyolefin obtd. by chemically bonding a silane (I) to (chloro)polyethylene or a copolymer of ethylene and a small proportion of propylene, butyrene and/or hexene-1, onto a steel pipe and adhering the pipe to the inside of the steel pipe by pouring hot water or steam into the pipe.

(I) is of formula  $RR'SiY_2$  (where R is monovalent olefinically unsatd. gp. composed of C, H and opt. O, and bonded to silica through an -Si-C- bond (e.g. vinyl, allyl, butenyl, cyclohexenyl etc.); Y is hydrolysable organic gp. selected from 1-5C alkoxy(alkoxy), 1-5C acyloxy and 1-13C

oxime (e.g.  
(m)ethoxy, butoxy, formyloxy, acetoxy, etc); and R' is  
monovalent aliphatic  
satd. group or as R or Y, (e.g. (m)ethyl, propyl,  
tetradecyl, phenyl, benzyl,  
etc.).

Pref. adhesive is a hot melt adhesive. The polyolefin pipe  
and steel pipe are  
adhered strongly and the prod. can be used for long periods  
without damage from  
creep, etc.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The method comprises inserting a double layered pipe,  
obtd. by forming an  
adhesive layer on the outer surface of a pipe, composed of  
silanol condensing  
catalyst and denatured polyolefin obtd. by chemically  
bonding a silane (I) to  
(chloro)polyethylene or a copolymer of ethylene and a small  
proportion of  
propylene, butyrene and/or hexene-1, onto a steel pipe and  
adhering the pipe to  
the inside of the steel pipe by pouring hot water or steam  
into the pipe.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

Pref. adhesive is a hot melt adhesive. The polyolefin  
pipe and steel pipe  
are adhered strongly and the prod. can be used for long  
periods without damage  
from creep, etc.

Title - TIX (1):

Polyolefin-lined steel pipe prodn. - or reparation of  
steel pipe buried in  
ground

Standard Title Terms - TTX (1):

POLYOLEFIN LINING STEEL PIPE PRODUCE REPAIR STEEL PIPE

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—49079

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 29 C 27/10  
B 29 C 27/16

識別記号

⑥日本分類  
25(5) L 22

庁内整理番号  
7311—37

④公開 昭和53年(1978)5月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法

⑲特 願 昭51—123710

⑳出 願 昭51(1976)10月14日

㉑発 明 者 森鎌保昌

寝屋川市三井が丘1丁目1番2  
号

㉒発 明 者 矢野俊孝

高槻市藤の里町32番5号

同 高山佳昌

高槻市野田3丁目36番39号

㉓出 願 人 積水化学工業株式会社

大阪市北区絹笠町2番地

明 細 書

発明の名称

ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法

特許請求の範囲

1 一般式  $RR'BI\frac{1}{2}$  (式中 R はケイ素—炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素および場合によつては酸素からなる1個のオレフィン性不飽和基を被らし、 $\frac{1}{2}$  は4個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および14個よりも少ない炭素原子を有するオキシム基から選ばれた加水分解しうる有機基を被らし、そして R' は脂肪族性不飽和のない1個の炭化水素基、前記 R 又は前記  $\frac{1}{2}$  を被らす)で被らされるシランがポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレンおよびヘキセン—1 の群より選ばれた一種又は二種以上の少量割合のモノマーとの共重合体又は塩素化ポリエチレンと化学的に結合した炭素性ポリオレフィンと、シラノール縮合触媒とか

らなるパイプの外面に接着剤層が形成された二層パイプを鋼管内に挿入し、該パイプ内に水蒸気又は熱水を注入し加熱加圧することにより該パイプを上記鋼管の内面に密着することを特徴とするポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法。

2 パイプが熱融着により接続された長尺パイプである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 接着剤層がホツトメルト型接着剤よりなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

4 パイプが変形されたものである特許請求の範囲第1項又は第2項又は第3項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィンで裏打ちされた鋼管の製造方法に関するものであり特に長尺管の裏打ちをするのに好適でありかつポリオレフィンと鋼管との接着性の良い鋼管の製造方法に関するものである。

従来架橋ポリオレフィン裏打ち鋼管は被ライニング鋼管の内径よりも数mm大きい外径の架橋ポリオレフィン管を延伸縮径して前記鋼管の内径

よりも0.5~3mm程度小さい外径を有する熱膨張性架橋ポリオレフィン管を製造し該ポリオレフィン管を前記鋼管内に挿入して、複合管としたのち、該複合管の一端から他端方向に順次加熱することにより、該ポリオレフィン管を熱膨張して鋼管の内面に圧着させることにより製造されている。しかしながらこの製造方法においては複合管の一端から他端まで順次に均一かつもれなく加熱する必要があり、該処理は非常に手間がかかりかつ面倒である。又鋼管が架橋ポリオレフィン管よりも長い場合には該ポリオレフィン管同志を熱融着等の方法により接続する必要があるが、該ポリオレフィン管は架橋ポリオレフィンであるため接着強度が弱く、鋼管に挿入する際あるいは、加熱膨張する際に融着部が破断したり、長期間使用している間にタリブ劣化を生じ融着部から損傷してくる等の欠点があり又該ポリオレフィン管を鋼管に挿入する際に該ポリオレフィン管に傷がはいり、その部分から長期間使用しているうちに劣化してくる

とか、該ポリオレフィン管と鋼管との接着強度が充分でなく剥離が生じて前記劣化部分からたれ下りが生じたり、破れ目より水等が侵入し鋼管が腐食したり該ポリオレフィン管が収縮したりするという欠点を有していた。

本発明の目的は上述のような欠点を解消し、裏打ちのポリオレフィン管と鋼管の接着強度が大きく、又該ポリオレフィン管同志の接着力が大きくかつ、耐熱性、耐水性、耐候性、耐有機溶剤性等の物性の優れたポリオレフィン裏打ち鋼管の簡単な製造方法を提供することにある。

即ち本発明の要旨は一般式  $RR' Si$  (式中 R はケイ素-炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素および場合によつては酸素からなる1個のオレフィン性不飽和基を被わし、R' は6個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および14個より少ない炭素原子を有するオキシム基から選ばれた加水分解しうる有機基を被わし、そしてR' は脂肪族性不飽和のない1個

/字正

/字正

の炭化水素基、前記 R' は前記部を被わす)で表わされるシランがポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレンおよびヘキセン-1の群より選ばれた一種又は二種以上の少量割合のモノマーとの共重合体又は塩素化ポリエチレンと化学的に結合した変性ポリオレフィンと、シラン-アルコール融媒とからなるパイプの外面に接着剤層が形成された二層パイプを鋼管内に挿入し、該パイプ内に水蒸気又は熱水を注入し加熱加圧することにより該パイプを上記鋼管の内面に密着することを特徴とするポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法に存する。

本発明において使用される変性ポリオレフィンとは一般式  $RR' Si$  で表わされるシランが化学的に結合されたポリオレフィンを意味し、上記ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、エチレンと、プロピレン、ブチレンおよびヘキセン-1の群より選ばれた一種又は二種以上の少量割合(50重量%以下の)量のモノマーとの共重合体、塩素化ポリエチレン等があげられ、該

樹脂は単独で使用されてもよく、混合して使用されてもよい。

上記ポリオレフィンに化学的に結合されるシランは一般式  $RR' Si$  で表わされ、式中 R はケイ素-炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素、および場合によつては酸素からなる1個のオレフィン性不飽和基を被わし、たとえばビニル基、アリル基、ブチニル基、シクロヘキサニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_3)_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2O(CH_3)_2-$  および  $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O(CH_3)_2-$  等があげられ、特にビニル基が好適である。

又 R' は6個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および14個より少ない炭素原子を有するオキシム基のうちから選ばれた加水分解しうる有機基を示し、たとえばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ホルミロキシ基、アセ

/字正

トキシ基、プロピオキシ基、 $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{ON}=\text{C}(\text{O}_2\text{H}_5)_2$ 等があげられる。

R'は脂肪族性不飽和のない1価の炭化水素基、前記R又は前記 $\text{R}^y$ を示し、脂肪族性不飽和のない1価の炭化水素基の例としてはたとえばメチル基、エチル基、プロピル基、テトラデシル基、オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等があげられる。

そして上記シランは好ましくは式R 81 $\text{R}^y$ の構造を有しかつ3個の加水分解しうる有機基を含有するものであり、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが最も好適に用いられる。又加水分解しうる基を2個しか含有しないシラン、たとえばビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランも好適に用いられる。

そしてシランは前記ポリオレフィン100重量部に対して0.1~2.0重量部、特に好ましくは0.5~1.0重量部用いられる。

チル錫ジオクタイト、ジブチル錫ジアセタイト、オクタニル酸錫、オレイン酸錫、2-エチルヘキサノ酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクタニル酸コバルト、2-エチルヘキサノ酸鉄等のカルボン酸の金属塩、チタン酸ビス(アセチルアセチル)ジイソプロピル、ジイソプロポキシチタニウムジ(エチルアセチルアセタイト)、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラノニル、チタン酸エチレングリコール等のチタニウムキレート化合物あるいはチタン酸アルキルおよびジルコン酸テトラブチル等のジルコン酸アルキル等の有機金属化合物、エチルアミン、ヘキシルアミン、ジブチルアミン、ピペリジン、エチレンジアミン、P-トルエンスルホン酸、酢酸等の有機塩基及び有機酸等があげられ、そしてジブチル錫ジアセタイト、ジブチル錫ジラウレイト等の有機錫化合物が特に好適に用いられる。該シラノール縮合触媒は変性ポリオレフィン100重量部に対し0.01~5重量部の範囲で使用されるのが好ましい。

前述のポリオレフィンに上記シランがグラフトされ、変性ポリオレフィンとなされるのであるが、該グラフト化は公知のいかなる方法が用いられてもよいが、たとえば英国特許第1284460号に記載されているように前述のポリオレフィンと上記シランに140℃以上の温度においてポリオレフィンに遊離ラジカル位置を発生させ得る化合物を添加し140℃以上に加熱することにより合成される。

上記化合物としては140℃以上の温度において4分以下の半減期を有するものが用いられ、たとえばジクミルパーオキサイド、メーブチルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等があげられる。

本発明において使用されるシラノール縮合触媒とは、水の存在下にケイ素と結合している加水分解性のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシロキシ基、オキシム基等を除去し、シロキサン結合を促進する作用を有するものであつて、たとえばジブチル錫ジラウレイト、ジブ

本発明において使用される接着剤としてはホットメルト型接着剤が好適に用いられる。該ホットメルト型接着剤の組成等はなんら限定されるものではないが、融点が100℃以上の接着剤が好ましく特に110℃~150℃の融点を有する接着剤が好ましい。そして上記ホットメルト型接着剤の例としてはたとえばエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体等を主成分とするホットメルト型接着剤があげられる。

前述の変性ポリオレフィンとシラノール縮合触媒とは組成物となされ、パイプに形成され、さらに該パイプの外面に前記接着剤層が設けられて二層パイプとなされるのであるが、該成形方法はなんら限定されるものではなく、公知のいかなる方法が採用されても良く、たとえば変性ポリオレフィン押出機と接着剤押出機に二層押出金型を接続して連続的に二層パイプを成形する方法あるいはポリオレフィンパイプを成形し

該パイプの外面にホットメルト型接着剤シートを巻きつけて熱融着する方法等があげられる。そしてパイプの内厚についてはなんら限定されるものではないが、内層の内厚はつき合せ接合する際には  $8DR$  (パイプの平均内径を肉厚で割った値) が 40 以下が良くパイプを圧縮変形せしめる際には  $8DR$  が 8 以下では圧縮変形が困難であり、8 以上が好ましく、一般には  $8DR$  が 8 ~ 40 の範囲が好ましい。又外層の内厚は該パイプを鋼管内に引き込む時外層が損傷するが該損傷が内層まで届かない程度の内厚がありかつ該パイプと鋼管が大きな接着強度をもつ程度の内厚が好ましく 0.5 ~ 2.0 mm の範囲が好ましい。なおパイプ成形の際、成形性の向上等のために一般にパイプの成形の際に添加されている滑剤、安定剤、顔料、充填材等が加えられても良い。又該パイプの内側層はシラン変性ポリオレフィンとシラノール縮合触媒よりなるので該パイプは未架橋であるが水分があると架橋が進行するので、該パイプの保存には水分を

遮断しておく必要がある。

次に得られたパイプは鋼管内に挿入されるのであるが、本発明において挿入方法はなんら限定されるのではなく、公知のいかなる方法が採用されてもよいが、たとえば該パイプが鋼管の内径に密着するように鋼管の内径よりもやや大きい外径を有する該パイプを該パイプの軟化温度より高かつ流動温度より低い温度に加熱して、軸方向に延伸して、該鋼管の内径よりもやや小さい外径に縮径し冷却固定して挿入する方法あるいは鋼管の内径よりもやや大きい外径を有する該パイプを該鋼管の内径よりも小さく折りたたんで挿入する方法が好適に採用される。又上記パイプより鋼管の方が長い際には上記処理の前に該パイプ両端が接続されなければならないが該接続はバット融着法等公知の融着方法が採用され得る。

本発明においては次に該パイプ内に水蒸気あるいは熱水が注入され加熱加圧されるのである。該処理により前記延伸されたパイプは収縮膨張

し、又折りたたまれたパイプは折りたたむ前のパイプにもどるため該パイプは鋼管の内径に密着して嵌打ちされるのである。

該処理条件はなんら限定されるものではなく、前記変形されたパイプが鋼管に完全に密着しかつ変性ポリオレフィンが完全に架橋するように設定されればよく、圧力は  $10 \text{ kg/cm}^2 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$  さらには好ましくは  $15 \text{ kg/cm}^2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、温度は該変性ポリオレフィンの軟化温度より高かつ流動温度より低い温度、そして処理時間は 3 分 ~ 60 分に設定されるのが好ましい。

本発明においては上述の加熱膨張の終了後冷却されるが冷却方法はなんら限定されるものではなく公知のいかなる方法が用いられてもよいが、たとえば水蒸気あるいは熱水の注入を停止し水蒸気や熱水を抜き出しながら、常温の圧縮空気を送りこんで冷却する方法が採用されてよい。本発明のポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法は上述のような構成からなるので、二層パイプ両端を接合する際には、該変性ポリオレフィン

は未架橋であり、熱融着することにより非常に強固に融着され、鋼管に挿入したり、加熱膨張する際に融着部が破断することなく、又膨張後は変性ポリオレフィンが架橋するので融着部も架橋されさらに強固に接続され長時間使用している間にクリープ劣化を生じ融着部から損傷してくる等の可能性も全くないのである。

又該二層パイプは外層に接着剤層を有しているので該二層パイプを鋼管に挿入する際に該二層パイプは内側の変性ポリオレフィン層が損傷することがなく、長期間使用している間にクリープ劣化等を生ずる可能性がないのである。

又接着剤層は水蒸気又は圧水が注入され加熱加圧される際に鋼管の内面に密着せしめられるので、該二層パイプと鋼管は大きな接着強度を有し、剝離部分が生じることもなく、前記のように該二層パイプは継ぎ目においてもその他の部分においても劣化して破れ目が生じることもなく、鋼管が腐食したり該二層パイプが収縮するということは全くないのである。

又二層パイプは鋼管内に挿入され、該パイプ内に水蒸気あるいは熱水を注入し、加熱するだけで架橋が行なわれて架橋ポリオレフィンとなり、又、パイプの膨張も簡単に行い得るのであるから本発明による架橋ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造は非常に簡単であり、又地下に埋設されたガス供給管や水道管等を内面裏打ちして補修することも非常に簡単かつ経済的にできるのである。

次に本発明の製造方法の実施例について説明する。なお以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 実施例

高密度ポリエチレン 100部  
(密度0.957g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス2.0)

ビニルトリエトキシシラン 5部

ジクミルパーオキサイド 0.5部

上記組成の配合物を均一に分散せしめ、口径40mmの一軸押出機に供給し、180℃で押し出して変性ポリエチレンのペレット(A)を得

た。

高密度ポリエチレン 100部  
(密度0.957g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス2.0)

ジブチル錫ジラウレート 20部

次に上記組成の配合物を同様にしてペレット(B)を得た。

ペレット(A) 90部

ペレット(B) 10部

次に上記組成の配合物を口径65mmの一軸押出機に供給し、パイプ状に押出すと共に他方エチレン-アクリル酸共重合体を主成分とするホットメルト型接着剤(融点120℃)を口径40の一軸押出機に供給し前記パイプ状押し出しのための金型に合流せしめて該接着剤が外層になるようにして二層パイプを得た。前者は190℃で20kg/hrの押出量で、後者は170℃で4kg/hrの押出量で成形し外径80mm、内層の内径5mm、外層の内径1mmの二層パイプを得た。該パイプは8mの長さに切断した。

なお該パイプの熱キシレン法による架橋率は0%

であつた。

上述の方法により得られた二層パイプを長さ30mの鋼管(BGR 80A)に裏打ちした。

まず該パイプ4本をバッド融着法により融着して、長さ32mの長尺二層パイプを得た。なお該バッド融着法の融着条件は加熱温度210℃加熱時間40秒で圧縮後60秒放冷した後融着治具を取り外した。

次に得られた32mのパイプを前記鋼管の内径より小さくなるように圧縮変形せしめ該鋼管内に引きこみ、該パイプの一方の口に凝集水排水口を設け、<sup>1</sup>一方の口に水蒸気および圧縮空気の注入装置を装着し、該装置よりゲージ圧力3kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気を15分間吹き込み該パイプを膨張した。そして水蒸気の吹き込み停止と同時に5kg/cm<sup>2</sup>の圧縮空気を2時間吹き込んで冷却し肉厚6mmの架橋ポリエチレンパイプで裏打ちされた鋼管が得られた。なお水蒸気吹き込み中の吹き込み口における温度は130℃であつた。又加熱膨張後の変性ポリエチレンの架橋率は熱

キシレン法により65%であつた。

得られた裏打ち鋼管はポリエチレンパイプと鋼管とポリエチレンパイプは非常によく密着しており、ポリエチレンパイプは水蒸気加熱前は架橋率0%であつたのが、加熱後は65%架橋していることが確認された。

なお架橋率は熱キシレン法で測定したが、該法はキシレン中に試料を浸漬し、沸点(140℃)に加熱して24時間抽出する方法であり次式により架橋率を測定した。

$$\text{架橋率(\%)} = \frac{\text{抽出後の乾燥試料の重量}}{\text{抽出前の試料の重量}} \times 100$$

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 柴田 健三